


OPTICAL GLASS**Publication number:** JP57034044**Publication date:** 1982-02-24**Inventor:** MATSUMARU SHIZUO; ISHIBASHI KAZUNORI**Applicant:** NIPPON CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C03C3/062; C03C3/068; C03C3/15; C03C3/23;
C03C4/00; C03C3/062; C03C3/12; C03C4/00; (IPC1-7):
C03C3/14; C03C3/30**- European:** C03C3/068; C03C3/15; C03C3/23**Application number:** JP19800107781 19800807**Priority number(s):** JP19800107781 19800807**Also published as:** DE3130715 (A1)[Report a data error here](#)**Abstract of JP57034044**

PURPOSE: Optical glass having high refractive index and low dispersion, comprising B₂O₃, La₂O₃, Yb₂O₃, and F as basic components and not containing Th and Cd. **CONSTITUTION:** Optical fibers comprising 20-37wt% B₂O₃, 34-60wt% La₂O₃, 1-32wt% Yb₂O₃, 0.1-7wt% F, 0-3wt% SiO₂, 0-6wt% R₂O (R₂O is one or more of Li₂O, Na₂O and K₂O), 0-18wt% RO, 0-23wt% Y₂O₃, 0-11wt% ZrO₂, 0-12wt%, Ta₂O₅, 0-5wt% Nb₂O₅, 0-6wt% PbO, 0-10wt% WO₃, 0-4wt% Al₂O₃, 0-5wt% TiO₂, 0-16wt% GeO₂, and 0-12wt% Gd₂O₃ (the above-mentioned F is the amount of replaced oxygen when glass is calculated as 100%). The optical glass can be obtained by using oxides, carbonates, nitrates, fluorides, etc. as raw materials for the individual components, feeding them to a platinum crucible heated at 1,200-1,400 deg.C in an electric furnace, melting, clarifying, stirring, making them uniform, and casting them into a mold of pig iron.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 57034044 A

(43) Date of publication of application: 24.02.1982

(51) Int. Cl C03C 3/14
C03C 3/30

(21) Application number: 55107781
(22) Date of filing: 07.08.1980

(71) Applicant: NIPPON KOGAKU KK <NIKON>
(72) Inventor: MATSUMARU SHIZUO
ISHIBASHI KAZUFUMI

(54) OPTICAL GLASS

(57) Abstract:

PURPOSE: Optical glass having high refractive index and low dispersion, comprising B_2O_3 , La_2O_3 , Yb_2O_3 , and F as basic components and not containing Th and Cd.

CONSTITUTION: Optical fibers comprising 20W37wt% B_2O_3 , 34W60wt% La_2O_3 , 1W32wt% Yb_2O_3 , 0.1W7wt% F, 0W3wt% SiO_2 , 0W6wt% R_2O (R_2O is one or more of Li_2O , Na_2O and K_2O),

0W18wt% RO, 0W23wt% Y_2O_3 , 0W11wt% ZrO_2 , 0W12wt%, Ta_2O_5 , 0W5wt% Nb_2O_5 , 0W6wt% PbO , 0W10wt% WO_3 , 0W4wt% Al_2O_3 , 0W5wt% TiO_2 , 0W16wt% GeO_2 , and 0W12wt% Gd_2O_3 (the above-mentioned F is the amount of replaced oxygen when glass is calculated as 100%). The optical glass can be obtained by using oxides, carbonates, nitrates, fluorides, etc. as raw materials for the individual components, feeding them to a platinum crucible heated at 1,200W1,400°C in an electric furnace, melting, clarifying, stirring, making them uniform, and casting them into a mold of pig iron.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-34044

⑤ Int. Cl.³
C 03 C 3/14
3/30

識別記号

1 0 1

庁内整理番号
6674-4G
6674-4G

④ 公開 昭和57年(1982)2月24日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 光学ガラス

⑯ 発明者 石橋和史

相模原市麻溝台3023

⑰ 特 願 昭55-107781

⑰ 出 願 人 日本光学工業株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980)8月7日

東京都千代田区丸の内3丁目2

⑲ 発明者 松丸志津男

番3号

相模原市磯部1154-6

⑳ 代理人 弁理士 岡部正夫 外6名

明 細 書

1. 発明の名称

光学ガラス

2. 特許請求の範囲

重量パーセントで

B₂O₃ 20 ~ 37

La₂O₃ 34 ~ 60

Yb₂O₃ 1 ~ 32

F 0.1 ~ 7

SiO₂ 0 ~ 3

R₂O 0 ~ 6

(R₂O は Li₂O, Na₂O および K₂O のうち

1 種または 2 種以上の組合せ)

RO 0 ~ 18

(RO は MgO, CaO, SrO, BaO および ZnO

のうち 1 種または 2 種以上の組合せ)

Y₂O₃ 0 ~ 23

ZrO₂ 0 ~ 11

Ta₂O₅ 0 ~ 12

Nb₂O₅ 0 ~ 5

PbO 0 ~ 6

WO₃ 0 ~ 10

Al₂O₃ 0 ~ 4

TiO₂ 0 ~ 5

GeO₂ 0 ~ 16

Gd₂O₃ 0 ~ 12

(ただし、フッ素 F はガラスを 100% と
した場合の酸素との置換量を表わす)

より成る光学ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高屈折率低分散の光学ガラスに
関する。

従来、このような高屈折率、低分散の光学
ガラスには多くの場合、高屈折率低分散性を
付与する成分として酸化トリウムおよび酸化
カドミウムが使用されていたが、トリウムは
放射能を有し人体に有害であり、またカドミ
ウムも人体に有害であるため、いずれもガラ
ス成分として用いることは避けなければなら

ない。トリウムおよびカドミウムに代りガラスに高屈折率、低分散性を付与する成分として酸化イットリウムが知られている。例えば、特公昭53-25323号公報がある。しかし、このガラスは失透に対する安定性が充分とはいえず、工業的規模で生産するのに適していない。また、アツベ数も充分大きいとはいえず。

本発明の目的は、 $B_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3-F$ の4成分系を基礎とする、トリウムおよびカドミウムを含まない、屈折率(n_d)1.69~1.81、アツベ数(ν_d)45~59の範囲にある高屈折率低分散の光学ガラスを提供することにある。

フッ素を導入した $B_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3-F$ の4成分系ガラスは $B_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3$ の3成分系ガラスに比べて液相温度が著しく低下し、失透に対する安定性が顕著に向上するので、ガラスが工業的規模で安定して容易に得られるようになる。また、フッ素を導入す

ることにより、公知の組成範囲では得られなかつた大きなアツベ数のガラスを安定かつ容易に得ることができる。例えば、屈折率が約1.75のガラスのアツベ数は、前記公知の組成範囲では53.4以上のものは得られなかつたのに対し、本発明では54.9のものまで得ることができる。また、屈折率が約1.70のガラスのアツベ数は、前記公知組成範囲では55.8以上のものは得られなかつたのに対し、本発明では58.8のものまで得ることができる。このように、 $B_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3-F$ 系は失透に対し安定でアツベ数の大きいガラスを作るのに適しているが、さらに、 SiO_2 、 R_2O (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O の1種または2種以上の組合せ)、 RO (RO は MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO の1種または2種以上の組合せ)、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 PbO 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 GeO_2 、 Gd_2O_3 等の成分を含有させることにより、より安定かつ容易にガラスを生産すること

ができる。

本発明に係るガラスの組成範囲を重量パーセントで次に示す。ただし、フッ素はガラスを100%とした場合の酸素との置換量を表わす。

B_2O_3	20 ~ 37
La_2O_3	34 ~ 60
Yb_2O_3	1 ~ 32
F	0.1 ~ 7
SiO_2	0 ~ 3
R_2O	0 ~ 6

(R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O のうち1種または2種以上の組合せ)

RO	0 ~ 18
----	--------

(RO は MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO のうち1種または2種以上の組合せ)

Y_2O_3	0 ~ 23
ZrO_2	0 ~ 11
Ta_2O_5	0 ~ 12
Nb_2O_5	0 ~ 5

PbO	0 ~ 6
WO_3	0 ~ 10
Al_2O_3	0 ~ 4
TiO_2	0 ~ 5
GeO_2	0 ~ 16
Gd_2O_3	0 ~ 12

B_2O_3 は20パーセント未満では失透に対する安定性が充分でなく、37パーセントを超えると屈折率が低下して目的に適さない。 La_2O_3 は34パーセント未満では屈折率が低下して目的に適さず、60パーセントを超えると失透に対する安定性が低下する。 Yb_2O_3 は1パーセント未満および32パーセントを超えると失透に対する安定性が低下する。F は0.1パーセント未満および7パーセントを超えると失透に対する安定性が低下する。 SiO_2 は失透に対する安定性を高め化学的耐久性を高めるが、3パーセントを超えると、熔融の際に溶け残つて熔融を長引かせ好ましくない。 R_2O はガラスの粘性を低下させてガ

ラスの成形を容易にするが、含量で6パーセントを超えると失透に対する安定性が低下する。ROはガラスの失透に対する安定性を向上させるが、含量で18パーセントを超えると失透に対する安定性が低下する。Y₂O₃はガラスのアツベ数を大きくし、化学的耐久性を向上させるが、23パーセントを超えると失透に対する安定性が低下する。ZrO₂はガラスの屈折率を高め、また化学的耐久性を高めるが、11パーセントを超えると失透に対する安定性が低下する。Ta₂O₅はガラスの屈折率を高め、失透に対する安定性を高め、化学的耐久性を高めるが、12パーセントを超えるとアツベ数が低下して目的に適さない。Nb₂O₅はガラスの屈折率を高め、化学的耐久性を高めるが、5パーセントを超えると着色が強くなり実用的でなくなる。PbOはガラスの屈折率を高めるが、6パーセントを超えると着色が強くなり実用的でなくなる。WO₃はガラスの屈折率を高め失透に対する安定性

を高めるが、10パーセントを超えると、着色が強くなり実用的でなくなる。Al₂O₃は化学的耐久性を向上させるが、4パーセントを超えると屈折率が低下して目的に適さなくなる。TiO₂はガラスの屈折率を高め、化学的耐久性を高めるが、5パーセントを超えると着色が強くなり実用的でなくなる。GeO₂は失透に対する安定性を高めるが、16パーセントを超えると逆に失透に対して不安定となる。Gd₂O₃はガラスの屈折率を高め化学的耐久性を向上させるが、12パーセントを超えると失透に対して不安定となる。

上記組成範囲のうち、次の組成範囲のガラスは失透に対する安定性により優れている。

B ₂ O ₃	24 ~ 37
La ₂ O ₃	35 ~ 50
Yb ₂ O ₃	5 ~ 15
F	0.1 ~ 4.1
CaO	0 ~ 6
SrO	0 ~ 2

BaO	0 ~ 8
ZnO	0 ~ 8
Y ₂ O ₃	0 ~ 11
ZrO ₂	0 ~ 7
Ta ₂ O ₅	0 ~ 12
Nb ₂ O ₅	0 ~ 5
GeO ₂	0 ~ 16
Gd ₂ O ₃	0 ~ 13

さらに、次の組成範囲のガラスは失透に対する安定性により優れている。

B ₂ O ₃	26 ~ 37
La ₂ O ₃	35 ~ 50
Yb ₂ O ₃	9 ~ 15
F	0.1 ~ 2.5
SrO	0 ~ 2
BaO	0 ~ 3
ZnO	0 ~ 6
Y ₂ O ₃	0 ~ 7
ZrO ₂	0 ~ 7

本発明に係る光学ガラスは、各成分の原料

として酸化物、炭酸塩、硝酸塩等またはフッ化物を使用し、所望の割合に秤取し、充分混合して調合原料となし、これを1200 ~ 1400℃に加熱した電気炉中の白金のつぼに投入し、熔融清澄後攪拌し、均一化してから鉄製の鋳型に鋳込んで製造することができる。

本発明による光学ガラスの実施例の組成(重量パーセント)、屈折率(nd)、およびアツベ数(νd)を表1に示す。

表 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B ₂ O ₃	34.23	30.51	29.74	25.64	35.69	30.02	31.56	34.23	33.93	28.06	20.05
La ₂ O ₃	41.32	49.15	55.79	43.58	56.00	54.97	58.88	39.52	37.03	37.81	47.60
Yb ₂ O ₃	24.45	20.34	4.47	30.78	8.31	15.01	9.56	12.00	12.40	9.35	4.81
F	0.64	1.46	1.91	2.18	1.78	4.16	6.44	0.64	0.66	0.88	4.70
SiO ₂									1.23		
Li ₂ O											
Na ₂ O										4.68	
K ₂ O											3.51
MgO											
CaO										2.81	
SrO								0.90			
BaO									1.37	1.87	
ZnO								4.16	4.30	12.15	
PbO											4.81
Y ₂ O ₃								4.69	6.60		9.61
ZrO ₂								4.50	5.14		
Ta ₂ O ₅											
Nb ₂ O ₅											
WO ₃											
Al ₂ O ₃											
TiO ₂										3.27	
GeO ₂											9.61
Gd ₂ O ₃											
nd	17371	17570	17291	17588	17392	17484	17391	17459	17356	17233	17702
vd	54.4	53.6	53.7	53.6	55.1	54.9	55.5	52.3	53.2	53.9	51.2

表 1 (続き)

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
B ₂ O ₃	24.50	29.35	35.93	26.42	27.00	32.01	28.67	26.89	24.04	34.21	24.88
La ₂ O ₃	42.82	39.09	35.72	47.17	39.70	37.00	47.91	42.38	37.42	39.55	37.50
Yb ₂ O ₃	20.42	9.54	6.61	7.29	13.50	1.41	12.52	11.52	14.56	11.99	14.90
F	5.04	4.07	3.31	4.64	4.55	0.55	2.14	0.69	0.75	0.64	0.63
SiO ₂						1.88			2.14		
Li ₂ O	1.63										
Na ₂ O											
K ₂ O											
MgO	2.45										
CaO			4.73	1.82				4.80			
SrO				6.37							
BaO			6.61				2.01		1.03	0.90	0.97
ZnO		7.34				6.03	4.11		5.54	4.16	5.20
PbO											
Y ₂ O ₃		9.54				21.66	4.78			4.69	
ZrO ₂					9.00				5.94	4.50	5.57
Ta ₂ O ₅	4.09			10.93					9.33		10.98
Nb ₂ O ₅		3.67									
WO ₃	4.09				8.10						
Al ₂ O ₃		1.47			2.70						
TiO ₂											
GeO ₂								14.41			
Gd ₂ O ₃			10.40								
nd	17523	16998	17233	17145	17595	17369	17387	17674	17969	17481	180614
vd	51.8	58.8	56.8	55.8	50.2	53.0	53.8	52.2	46.7	52.3	45.9

特開昭57- 34044(5)

表 1 (続 き)

	2 3	2 4	2 5
B ₂ O ₃	28.28	23.94	30.82
La ₂ O ₃	42.34	42.75	39.09
Yb ₂ O ₃	13.37	11.53	9.54
F	3.45	3.54	4.07
SiO ₂	0.41		
Li ₂ O	0.54	0.54	
Na ₂ O		1.56	
K ₂ O		1.44	
MgO	0.82	0.82	
CaO	0.61	0.94	
SrO	2.12		
BaO	0.46	0.62	
ZnO	1.43	4.05	7.34
PbO		1.60	
Y ₂ O ₃	2.20	3.20	9.54
ZrO ₂	1.05		
Ta ₂ O ₅	5.01	1.36	
Nb ₂ O ₅			3.67
WO ₃	1.36	1.36	
Al ₂ O ₃			
TiO ₂		1.09	
GeO ₂		3.20	
Gd ₂ O ₃			
nd	1.7341	1.7486	1.7001
νd	53.6	52.3	58.9

本発明によれば、高屈折率低分散の光学ガラス、殊に屈折率(nd)が1.69~1.81、アツベ数(νd)が45~59の範囲にある光学ガラスを工業的規模において安定して製造することができる。